

物化 + 生化工艺处理高浓度抗生素废水

周鑫, 王白杨, 胡春华, 邱攀, 曾悦
(南昌大学 资源环境与化工学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 某制药公司通过化学合成法生产抗生素,产生高浓度有机废水,而且成分复杂难以降解。原有处理工艺为混凝 + 臭氧 + 厌氧水解 + 好氧 + 缺氧水解 + CAST 工艺,不能使该废水处理达标排放。基于废水的水质特点,采用 Fe - C + Fenton + 混凝 + 水解酸化 + IC + A/O + BAF 工艺处理该废水,并对原有构筑物进行了改造和扩建。运行结果表明,改造后出水各项指标稳定达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

关键词: 抗生素废水; 厌氧; 好氧; 水解

中图分类号: TU993 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000 - 4602(2018)02 - 0099 - 04

Application of Physico-chemical and Biochemical Process for High Concentration Antibiotic Wastewater Treatment

ZHOU Xin, WANG Bai-yang, HU Chun-hua, QIU Pan, ZENG Yue
(College of Resource Environmental and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: A pharmaceutical company produces antibiotics through chemical synthesis, and discharges high concentration, complex and refractory organic wastewater. The effluent of original treatment process of coagulation + O₃ + anaerobic hydrolysis + aerobic + anoxic hydrolysis + CAST could not meet the discharging standard. Based on the characteristics of wastewater, combined process of Fe-C + Fenton + coagulation + hydrolytic acidification + IC + A/O + BAF was adopted, and the original structure was re-constructed and expanded. The operation result showed that the effluent indexes stably met the *Discharge Standard of Water Pollutants for Pharmaceutical Industry Chemical Synthesis Products Category* (GB 21904 - 2008).

Key words: antibiotic wastewater; anaerobic; aerobic; hydrolysis

1 工程概况

国内某药业公司采用化学合成工艺,生产β-内酰胺酶抑制剂类抗生素,年产量达350 t。生产期间产生一定量的高浓度有机废水,包括卤化废水、酸化氧化废水、设备及地面冲洗废水、冷却水等。该企业原有处理系统采用臭氧催化氧化预处理 + CAST 工艺。由于废水浓度高,水质复杂难降解,原有工艺物化预处理不够彻底,生化处理系统效率不高,稳定性差,出水水质难以达标。该公司从发展和环保的角度出发,决定在原有废水处理设施的基础上进行

改造。设计水量为500 m³/d,进水水质及排放标准见表1。

表1 废水水质及排放标准

Tab. 1 Wastewater quality and discharge standard

项目	pH 值	COD/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TP/ (mg · L ⁻¹)
进水水质	1 ~ 5	20 000 ~ 45 000	300 ~ 500	10 ~ 20
排放标准	6 ~ 9	120	25	1

2 工艺的确定

原采用混凝 + 臭氧催化氧化对废水进行物化预

处理,大量的药剂加上高能耗并没有带来好的预处理效果。生化系统采用厌氧水解+好氧+CAST处理工艺,高浓度COD和可生化性差的物化处理出水给生化系统带来较大冲击,出水水质难以达到排放标准。

抗生素废水属难生物降解废水,特别是废水中残余的抗生素对微生物产生强烈的抑制作用,给后续生化系统带来不利影响,故需要进行物化预处理^[1]。针对该废水水质复杂、浓度高的特点,采用Fe-C+Fenton+混凝+水解酸化+IC+A/O+BAF处理工艺。物化段对高浓度废水进行有效的预处理,降解废水中难降解的污染物,提高废水的可生化性。水解酸化和IC工艺进一步提高废水的可生化性,去除部分污染物。A/O工艺去除大部分有机污染物和氨氮。通过BAF深度处理工艺进一步去除污染物,使出水水质达到排放标准。考虑到物化处

理出水进入生化系统时COD浓度依旧较高,将二沉池出水回流至水解酸化池,回流比为300%。改造后的废水处理工艺流程见图1。

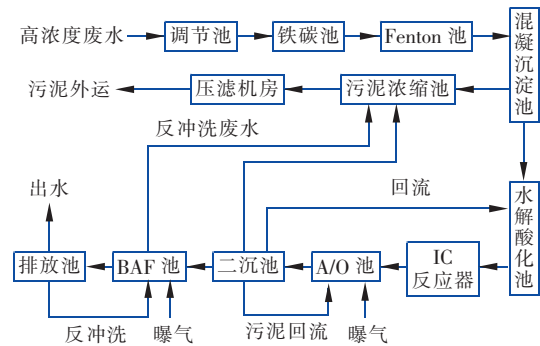


图1 改造后废水处理工艺流程

Fig.1 Wastewater treatment process after renovation

3 主要构筑物参数及说明

该改造工程主要构筑物及参数见表2。

表2 主要构筑物及参数

Tab.2 Main structures and design parameters

项 目	尺 寸	参 数	数量/座	结构	备注
调节池	20 m × 5 m × 5.5 m	调节时间为 24 h	1	钢混	原有
铁碳池	3 m × 6.6 m × 5.5 m	HRT 为 4.7 h	1	钢混	改造
Fenton 池	3 m × 6.6 m × 5.5 m	HRT 为 4.7 h	1	钢混	改造
混凝沉淀池	20 m × 2 m × 5.5 m	表面负荷为 0.52 m ³ /(m ² · h)	1	钢混	原有
水解酸化池	20 m × 5 m × 5.5 m	HRT 为 12 h	2	钢混	改造
IC	∅8 m × 20 m	容积负荷为 1.4 kgCOD/(m ³ · d)	4	碳钢	新建
A 池	20 m × 5 m × 5.5 m	HRT 为 6 h	1	钢混	改造
O 池	20 m × 20 m × 5.5 m	COD 容积负荷为 0.55 kgCOD/(m ³ · d), NH ₃ -N 容积负荷为 0.32 kgNH ₃ -N/(m ³ · d)	2	钢混	改造
二沉池	20 m × 5 m × 5.5 m	表面负荷为 0.83 m ³ /(m ² · h)	1	钢混	改造
BAF	∅3 m × 5.5 m	容积负荷为 0.29 kgCOD/(m ³ · d)	4	碳钢	新建

将原初沉池改为铁碳池,臭氧沉淀池改为 Fenton 池,分别在池底安装曝气管,起到气搅的作用。原有厌氧水解池共有 4 格,1、2 格改为新的水解酸化池。3 格改为 A 池,装配曝气器。4 格改为二沉池,配置自行刮吸泥桁车。原有 CAST 池改造为好氧池,与原有好氧池通过管道串联运行,并重新安装新型微孔曝气器,以提高氧的利用率。本工程在充分利用原有构筑物的基础上,还需新建 IC 反应器和 BAF 反应器各 4 座。

4 工程调试及运行结果

① 厌氧反应器启动

水解酸化池和 IC 联合启动。由于水解酸化池是利用原有构筑物,其中的厌氧污泥具有一定的活

性,生长良好,水解池出水直接排入 IC。IC 反应器接种南昌市某污水处理厂厌氧污泥,采用低负荷间歇进水,进水 COD 控制在 2 000 mg/L 以下,pH 值控制在 6.8~7.5,水温控制在 30~35℃,同时补充营养元素。之后逐步提高进水负荷,直至设计负荷并且连续进水。经过 40 d 的调试,水解池出水 VFA 浓度在 900 mg/L 左右,B/C 值提高到 0.45。IC 的 COD 去除率达到 70% 左右,出水 VFA 浓度 < 160 mg/L。此时可认为厌氧反应器启动成功^[2]。

② A/O 池启动

A/O 池接种污泥来自南昌市某污水处理厂好氧污泥,约 200 t,加入清水与废水混合成低浓度废水并进行闷曝,补充营养元素,维持系统营养元素的

比例,A池DO控制在 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$,O池DO控制在 $2 \sim 4 \text{ mg/L}$,进水pH值控制在 $7 \sim 8$ 。5天后好氧池中污泥开始增长,出现大量黄褐色絮状活性污泥,有土腥味, $\text{SV} \geq 25\%$,之后逐步提高进水负荷,第15天时SV达到30%左右,COD去除率约为50%,经过35天的调试,MLSS约为 $3\,500 \text{ mg/L}$,COD去除率 $>90\%$, NH_3-N 去除率达到70%,A/O启动成功。

③ BAF反应器启动

向BAF池中注满A/O池出水,闷曝2天后采用连续曝气低负荷进水,10天后污染物的浓度开始降低,此时改为连续进水,并且逐步提高负荷直至设计水量,以完成生物膜的培养,25天时滤料表面形成生物膜,且COD和 NH_3-N 的去除效果明显提升,其去除率分别达到60%和65%,BAF反应器启动完成。

④ 运行效果及分析

经过4个多月的调试,各个反应器均已启动成功,整个工艺系统进入正常运行,出水达标排放。系统稳定运行后,对水质进行为期30天的监测。物化系统对废水COD的处理效果见图2,生化组合工艺对废水COD和氨氮的处理效果分别见图3和图4。

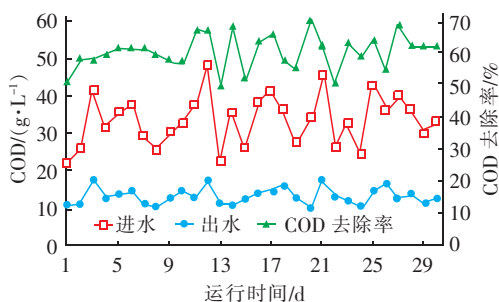


图2 物化系统对高浓度废水COD去除效果

Fig. 2 Removal rates of COD from high concentration wastewater by physical-chemical system

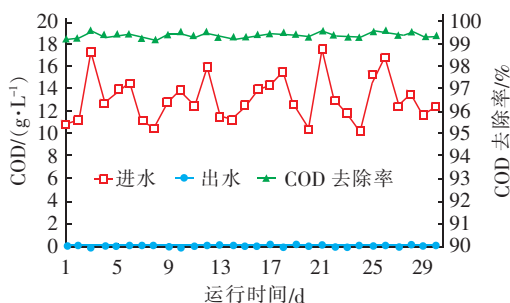


图3 生化系统对COD的去除效果

Fig. 3 Removal effects of COD by biochemical system

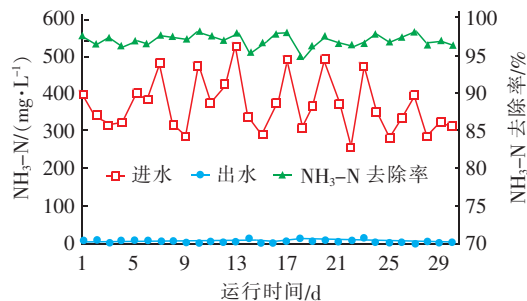


图4 生化系统对 NH_3-N 的去除效果

Fig. 4 Removal effects of NH_3-N by biochemical system

由图2~4可知,高浓度抗生素废水COD浓度高且波动大。进水COD波动范围在 $22 \sim 47 \text{ g/L}$,经过物化预处理后,COD去除率 $\geq 50\%$,最高时能达到66%,其出水COD为 13 g/L 左右,去除效果良好。经过生化处理后出水COD稳定在 100 mg/L 以下,去除率稳定在99%左右。生化系统的进水 NH_3-N 在 370 mg/L 左右,而出水 NH_3-N 在 15 mg/L 以下, NH_3-N 去除率在97%左右。

运行结果表明,Fe-C+Fenton高级氧化组合工艺去除污染物的效果良好,Fe-C工艺电解产生的铁离子能作为Fenton反应的催化剂,还能在混凝沉淀工艺中起到很好的絮凝效果。水解酸化工艺的设置进一步降低了废水的生物毒性,使废水可生化性提高,给IC的稳定运行带来保障。曝气生物滤池作为费用低的强化出水水质处理工艺,运行表现良好。改造后的物化+生化工艺在处理高浓度抗生素废水时,对COD的去除率达到99%以上,对 NH_3-N 的去除率达到97%以上。整个系统具有较强的抗冲击负荷能力,能够稳定运行,出水水质达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

5 调试运行中的问题及解决办法

① Fenton池的泡沫控制。在运行过程中发现,Fenton反应池池面产生大量的泡沫,而且溢出反应池影响美观,在加药池后面增加一个中间池,并加装曝气系统进行搅拌,促进废水中过量的 H_2O_2 分解,以减少泡沫的产生。

② 缺氧池的溶氧控制。缺氧池的溶解氧一般控制在 $0.2 \sim 0.5 \text{ mg/L}$,由于之前没有安装溶氧在线监测仪,水中的溶氧受人为因素影响较大,不好控制。故安装在线溶氧监测仪对溶氧进行实时监控,以保证A/O池的脱氮效果。

③ O池夏季水温过高。新建的O池采用一体化加盖设计,有利于冬季的保温,有利于活性污泥的生长,而到了夏季,废水水温最高可达41℃,不利于微生物的生长,故采用加开10个直径为0.5m的散热口,以解决温度过高的问题。

④ BAF池出水浑浊。BAF是深度生化处理工艺,对出水做最后的处理,运行一段时间发现,水质出现浑浊,分析认为水中的悬浮物是填料上脱落的微生物膜,因此考虑增加反冲洗频率和时间,由原来的两天反冲洗1座改为一天反冲洗1座,冲洗时间由10min延长至20min,适当增加填料的厚度也能带来较好的效果^[3]。

6 效益分析

该工程处理水量为500 m³/d,总投资约650万元。废水处理成本:人工费为0.75元/m³,药剂费为8.52元/m³,水电费为1.73元/m³,污泥处置费为0.66元/m³,其他费用为0.12元/m³。各项费用合计11.78元/m³。按一年运行365d计,每年可减排COD约5657t、NH₃-N约62t。

7 结论

① 采用Fe-C+Fenton+混凝高级氧化组合工艺处理高浓度抗生素废水,不仅能够去除大量的COD和SS,还能降低废水的生物毒性,大幅提高废水的可生化性,有利于后续的生化处理。

② 水解酸化+IC+A/O+BAF生化处理工艺运行简单,启动周期短,处理效果好,耐冲击负荷,同时能够去除废水中88%的氨氮。

③ 采用Fe-C+Fenton+混凝+水解酸化+

IC+A/O+BAF组合工艺处理高浓度抗生素废水,出水效果良好,运行稳定,抗冲击负荷强,出水水质稳定达到《化学合成类制药工业水污染物排放标准》(GB 21904—2008)。

参考文献:

- [1] 何芳,胡晓东,邝博文. 抗生素废水的处理技术研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(2):36-40.
- [2] 欧阳二明,王会平,王白杨. IC+A/O工艺在制药废水中的应用[J]. 环境工程,2013,31(4):45-47.
- [3] 王白杨,刘英辉,吴星. 医药化工园区综合污水处理厂改进与优化运行[J]. 中国给水排水,2014,30(22):119-122.



作者简介:周鑫(1993-),男,江西九江人,硕士研究生,研究方向为废水处理理论与技术。

E-mail: xinzhu@126.com

收稿日期:2017-05-26

推行节水灌溉方式和节水技术,提高农业用水效率